

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10231402 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 09 . 98**

(51) Int. Cl

**C08L 23/28
C08K 3/26
C09D123/28
C09J123/28**

(21) Application number: **09052278**

(22) Date of filing: **20 . 02 . 97**

(71) Applicant: **NIPPON PAPER IND CO LTD**

(72) Inventor: **ABE TARO
URATA KEIJI**

(54) AQUEOUS DISPERSION AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous dispersion excellent in adhesion to polyolefin resins, humidity resistance and storage stability by using a carboxylic chlorinated polyolefin having a specified content of an unsaturated carboxylic acid monomer and a specified chlorine content, a hydrotalcite compound, a specified amount of a nonionic surfactant, a specified amount of ammonia and a nonionic thickener.

SOLUTION: This dispersion comprises 100 pts.wt.

carboxylic chlorinated polyolefin (e.g. a polymer obtained by reacting PP with maleic anhydride and chlorinating the product) having a content of an unsaturated carboxylic acid monomer of 1-10wt.% and a chlorine content of 10-50wt.%, 0.1-30 pts.wt. hydrotalcite compound [e.g. $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13} \cdot 3.5H_2O$], 3-30 pts.wt. nonionic surfactant (e.g. polyoxyethylenenonyl phenyl ether), 0.2-2.0 chemical equivalents, per chemical equivalent of the carboxyl groups of the chlorinated polyolefin, of ammonia or an amine compound and a nonionic thickener.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-231402

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.CI.

C08L 23/28
C08K 3/26
C09D123/28
C09J123/28

(21)Application number : 09-052278

(71)Applicant : NIPPON PAPER IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.02.1997

(72)Inventor : ABE TARO
URATA KEIJI

(54) AQUEOUS DISPERSION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous dispersion excellent in adhesion to polyolefin resins, humidity resistance and storage stability by using a carboxylic chlorinated polyolefin having a specified content of an unsaturated carboxylic acid monomer and a specified chlorine content, a hydrotalcite compound, a specified amount of a nonionic surfactant, a specified amount of ammonia and a nonionic thickener.

SOLUTION: This dispersion comprises 100 pts.wt. carboxylic chlorinated polyolefin (e.g. a polymer obtained by reacting PP with maleic anhydride and chlorinating the product) having a content of an unsaturated carboxylic acid monomer of 1-10wt.% and a chlorine content of 10-50wt.%, 0.1-30 pts.wt. hydrotalcite compound [e.g. Mg4.5.Al2(OH)13.3.5H2O], 3-30 pts.wt. nonionic surfactant (e.g. polyoxyethylenenonyl phenyl ether), 0.2-2.0 chemical equivalents, per chemical equivalent of the carboxyl groups of the chlorinated polyolefin, of ammonia or an amine compound and a nonionic thickener.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231402

(43) 公開日 平成10年(1998)9月2日

(51) Int. Cl. 6
C 08 L 23/28
C 08 K 3/26
C 09 D 123/28
C 09 J 123/28

識別記号

F I

C 08 L 23/28
C 08 K 3/26
C 09 D 123/28
C 09 J 123/28

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-52278

(22) 出願日

平成9年(1997)2月20日

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 安部 太郎

山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙株式
会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 浦田 啓司

山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙株式
会社化成品開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 箕浦 清

(54) 【発明の名称】 水分散液及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィン系樹脂との付着性に優れ、長期保存しても安定なプライマーとして好適な水分散液、及び水分散液の製造方法を提供する。

【解決手段】 カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン、ハイドロタルサイト類化合物、HLBが8.5~20の非イオン性界面活性剤、アミン化合物、及びノニオン性増粘剤を水中に分散させてなる水分散液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 不飽和カルボン酸モノマー含有量が1~10重量%、塩素含有率が10~50重量%のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン 100重量部:
 (b) ハイドロタルサイト類化合物、0.1~30重量部:
 (c) HL Bが8.5~20の非イオン性界面活性剤、3~30重量部:
 (d) 上記カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンのカルボキシル基に対して0.2~2.0化学当量のアンモニア又はアミン化合物:
 (e) ノニオン性増粘剤

からなることを特徴とする分散液。

【請求項2】 カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンは、重量平均分子量が10,000~70,000の結晶性ポリプロピレン又は重量平均分子量が10,000~70,000で且つプロピレン成分を50モル%以上含有するプロピレン- α -オレフィン共重合体であって、 α -オレフィンの炭素数が2又は4~6である原料ポリオレフィンに不飽和カルボン酸モノマーのグラフト重合及び塩素化のいずれか一方を先に他方を後に施してなるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンである請求項1記載の分散液。

【請求項3】 (a) 不飽和カルボン酸モノマー含有量が1~10重量%、塩素含有率が10~50重量%のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン 100重量部:
 (b) ハイドロタルサイト類化合物、0.1~30重量部:
 (c) HL Bが8.5~20の非イオン性界面活性剤、3~30重量部:
 (d) 上記カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンのカルボキシル基に対して0.2~2.0化学当量のアンモニア又はアミン化合物:を熱溶解し、混練物に水を加えて水中に分散させた後、(e) ノニオン性増粘剤を添加することを特徴とする分散液の製造方法。

【請求項4】 カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンは、重量平均分子量が10,000~70,000の結晶性ポリプロピレン又は重量平均分子量が10,000~70,000で且つプロピレン成分を50モル%以上含有するプロピレン- α -オレフィン共重合体であって、 α -オレフィンの炭素数が2又は4~6である原料ポリオレフィンに不飽和カルボン酸モノマーのグラフト重合及び塩素化のいずれか一方を先に他方を後に施してなるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンである請求項3記載の分散液の製造方法。

【請求項5】 (a) カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンが、ポリオレフィンに不飽和カルボン酸モノマーを1~10重量%グラフト重合した後、塩素含有率が10~50重量%まで塩素化することにより得られたカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンである請求項3又は4記載の分散液の製造方法。

【請求項6】 (a) カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンが、ポリオレフィンを塩素含有率が10~50重量

%まで塩素化した後、不飽和カルボン酸モノマーを1~10重量%グラフト重合することにより得られたカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンである請求項3又は4記載の分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリオレフィン系樹脂成型品の表面を塗装する際に使用するプライマーや塗料、ポリオレフィン系樹脂製品を他の基材と接着する際の用途に適したプライマーや接着剤等の用途に適した分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂は優れた性能を持ち価格が安いことから、家庭用電化製品や自動車部品等に多量に使用されている。しかし、ポリオレフィン系樹脂は無極性である為、塗装や接着が困難であるという欠点を有している。このため、ポリオレフィン系樹脂の塗装や接着の場合には、塩素化ポリオレフィンを主成分とするプライマーを使用することが一般的である。しかし、塩素化ポリオレフィンはトルエンやキシレン等の芳香族系有機溶剤に溶解して使用するため多量の芳香族系有機溶剤を使わざるを得ず、安全衛生、環境汚染の面から問題があった。

【0003】

このような背景から、塩素化ポリオレフィンの分散液を製造する試みがなされている。カルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンの分散物(特開平1-256549号公報、特開平3-124779号公報、特開平3-182534号公報)、グラフト変性した塩素化ポリプロピレンの分散物(特開平1-256556号公報、特開平2-284973号公報、特開平4-88026号公報)、他のエマルジョンとの混合物(特開平1-153778号公報)、反応性界面活性剤の使用(特開平6-80738号公報)、塩素化ポリオレフィンとポリオール及びポリイソシアネートの分散物(特開平6-179852号公報)等が提案されている。しかし、これらの方法は塩素化ポリオレフィンを少量の溶剤に溶解するか又は溶剤を全く用いず溶融し、少なくとも80°C以上の温度で分散を行うため、塩素化ポリオレフィンが脱塩酸を起こし分散不良や分散物の長期保存安定性の低下及び付着性、耐湿性等の物性不良が生じるという本質的な欠陥があった。

【0004】

また一方で、塩素化ポリプロピレンをプライマーとして用いた塗装系において、ハイドロタルサイト類化合物を配合することにより上塗り塗膜の耐候性が向上することが開示されている(特開平5-311100号公報)。ハイドロタルサイト類化合物はエボキシ化合物等、他の安定剤のように水中で分解することがなく、水中でも塩素補足剤として効果を発揮する。しかし、ハイドロタルサイト類化合物は水への分散性が劣るため、塩素化ポリオレフィンの分散液の安定剤として添加した場合、ハイドロタルサイト類化合物が沈降するという問

題があった。増粘剤の添加によってハイドロタルサイト類化合物の沈降を防ぐことは可能である。しかし本発明の水分散液では、塩素化樹脂の脱塩酸反応によりpHが低下するため、アルカリ増粘型の増粘剤では保存中に粘度低下が生じやすく増粘剤の選定に課題があった。また、ハイドロタルサイト類化合物はカルボキシル基と架橋反応を生じる為、過剰量のハイドロタルサイト類化合物と共にカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを熱溶解すれば、内容物の増粘、ゲル化が生じ水分散を行うことができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、難付着性であるポリオレフィン系樹脂に対し付着性や耐湿性が良好で、長期保存しても安定な水分散液を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の水分散液は、

(a) 不飽和カルボン酸モノマー含有量が1～10重量%、塩素含有率が10～50重量%のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン 100重量部：

(b) ハイドロタルサイト類化合物、0.1～30重量部：

(c) HLBが8.5～20の非イオン性界面活性剤、3～30重量部：

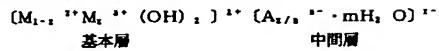
(d) 上記カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンのカルボキシル基に対して0.2～2.0化学当量のアンモニア又はアミン化合物：

(e) ノニオン性増粘剤

からなる水分散液である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に用いる(a)成分のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンは、ポリオレフィン系樹脂を熱溶融し、必要であれば熱分解により減粘し、回分式或いは連続式でラジカル発生剤の存在下にカルボン酸及び/又はカルボン酸無水物の不飽和カルボン酸モノマーを1～10重量%グラフト重合した後、水又は四塩化炭素或いはクロロホルムの如き媒体に分散又は溶解し、ラジカル発生触媒或いは紫外線の照射下において、加圧又は常圧下で50～120℃の温度範囲で塩素ガス



ここで M^{2+} : Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} などの2価金属。

M^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , In^{3+} など3価金属。

A^{n-} : OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, CH_3COO^- , シュウ酸イオン、サリチル酸イオンなどのn価のアниオン。

Xは、 $0 < X \leq 0.33$ の範囲にある。

を吹き込み反応させて得ることができる。又、原料ポリオレフィンを上記の方法であらかじめ塩素化した後、ラジカル発生剤の存在下にカルボン酸又はカルボン酸無水物の不飽和カルボン酸モノマーをグラフト共重合することでも得ることができる。

【0008】原料のポリオレフィン樹脂としては、結晶性ポリプロピレン、非晶性ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体等を単独又は2種以上混合して使用できるが、水分散性及び最終製品の付着性の点から重量平均分子量が10,000～70,000の結晶性ポリプロピレン及び/又はプロピレン成分を50モル%以上含有するプロピレン- α -オレフィン共重合体であって、 α -オレフィンの炭素数が2又は4～6のものが好ましい。即ち、重量平均分子量が10,000に満たないか、プロピレン成分が50モル%に満たないと付着性が悪くなり、重量平均分子量が70,000を超えると水分散性が悪くなる。又、プロピレン- α -オレフィンの α -オレフィンの炭素数が6を超えると水分散性が悪くなる。

【0009】尚、本発明で言う重量平均分子量は、ポリスチレンを標準物質としたゲルバーミエーションクロマトグラフ測定機を用いて測定した値である。

【0010】カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は10～50重量%が好ましく、10重量%未満では、融点、溶解粘度が高すぎて水分散がうまく行えない。50重量%を超えるとポリオレフィン系樹脂に対する付着性が劣るようになる。

【0011】カルボキシル基を導入するための不飽和カルボン酸モノマーとしては、カルボン酸又はカルボン酸無水物のアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸等があり、グラフト重合量としはポリオレフィンに対し1～10重量%が好ましい。1%未満では水分散性が悪くなり、10%を超えると付着性が悪くなる。

【0012】本発明に用いる(b)成分のハイドロタルサイト類化合物とは、次の一般式で表される不定比化合物である。

【0013】これらのハイドロタルサイト類化合物の中で特に好ましく用いられるものは、 $Mg_{4.5} \cdot A_1 \cdot (OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3.5H_2O$ や $Mg_6 \cdot A_1 \cdot (OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$ の式で表されるハイドロタルサイト化合物である。ハイドロタルサイト類化合物の効果は、塩素化ポリオレフィンを高温で加熱溶解や溶融する際あるいは、高温で水分散する際生ずる脱塩酸反応を抑制できることである。その結果、保存安定性や付着性、耐湿性の良好な水分散液が得られる。

【0014】本発明に用いる(c)成分の非イオン性界面活性剤は、良好な水分散系を得る上でHLBが8.5～20であることが好ましい。HLBが8.5未満であると水分散液の安定性が著しく悪くなる。ここで、HLBとは親水基と疎水基との割合を示す指標であり、次式で表される。HLB=界面活性剤中の親水性を示す部分の重量分率×20

【0015】非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ソルビタンアルキルエステル、ポリグリセリンエステル、ブルロニック型等が例示できる。

【0016】本発明に用いる(d)成分のアンモニア又はアミン化合物は、カルボキシル基を中和しイオン化して水への分散を良好にするためであり、アンモニア又はアミン化合物を加えないと安定性の良い分散液が得られない。アミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン等を例示することができる。

【0017】本発明の(a) (b) (c)成分の混合割合は、(a)成分100重量部、(b)成分0.1～30重量部、(c)成分3～30重量部が好ましい。(b)成分の量が0.1重量部未満では脱塩酸反応の抑制効果が低くなり、水分散液の安定性や付着性が悪くなる。又、30重量部を超えると、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを熱溶解する際、内容物の増粘、ゲル化が生じ水分散を行うことができない。(c)成分の量が3重量部未満では水分散液の安定性が悪くなり、30重量部を超えると塗膜の付着性、耐水性等が悪くなる。

【0018】使用する(d)成分の量はカルボキシル基に対し、化学当量の0.2～2.0倍の範囲が適当であり、好ましくは0.5～1.2倍である。0.2倍未満では安定性の良い分散液を得ることができない。また、2倍を超えて加えても水分散液の安定性は向上しない。

【0019】(e)成分の増粘剤は、ハイドロタルサイト類化合物の沈降を防ぐ為に添加する。保存安定性の点から、塩素化樹脂の脱塩酸反応によるpH低下で粘度が低下しないノニオン性のものが好ましく、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のノニオン性セルロース系増粘剤、ローム アンド ハース社製のプライマルRM-8W、プライマルRM-2020NP-R等のノニオン性ウレタン増粘剤が好適である。ハイドロタルサイト類化合物の沈降を防ぐ為には、水分散液の

粘度が100mPa·s以上になるように増粘剤を添加すればよい。

【0020】本発明の水分散液は公知の方法に従って得ることができる。すなわち、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等の有機溶剤にカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを熱溶解した後、界面活性剤、塩基性物質を加える。次いで、水を徐々に加えて水分散を行うことができる。

【0021】ハイドロタルサイト類化合物はカルボキシル基と架橋反応を生じる為、過剰量のハイドロタルサイト類化合物と共にカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを熱溶解すれば、内容物の増粘、ゲル化が生じ水分散を行うことができない。

【0022】鋭意検討した結果、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンとカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン100重量部に対して0.1～30重量部のハイドロタルサイト類化合物を有機溶剤に熱溶解し、界面活性剤、塩基性物質を添加、混練した後、水を加えることにより、ハイドロタルサイト類化合物を含有する水分散液を製造できること及びこの水分散物にノニオン性増粘剤を添加することにより保存安定性に優れた水分散液を製造できることを発見した。

【0023】さらに詳しくは、(a)成分のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンと(b)成分のハイドロタルサイト類化合物を(a)成分100重量部に対して0.1～30重量部及び(c)成分の非イオン性界面活性剤3～30重量部を添加し、有機溶剤を加えて80～120℃で溶解し、(d)成分のアンモニア又はアミン化合物をカルボキシル基に対し0.2～2.0化学当量加えて混練する。続いて80～98℃の热水を添加してオーターインオイル型の分散体を形成させる。続いて更に热水を加えながらこれをオイルインウォーター型の分散体に転相する。必要に応じ热水を追加し、水分散液を製造することができる。热水を加えて行くと系の粘度が急上昇するが、更に热水を加えると相転換が起こって粘度が下がり、任意に水で希釈できる水分散液を得ることができる。水分散液を室温まで冷却した後、増粘剤を添加し粘度を調節する。

【0024】加熱する温度は内容物の溶解粘度を下げるため80～120℃が望ましい。120℃以上に上げると塩素化物が脱塩酸し易くなり、内容物の変色、物性の低下、装置の腐食等が生じるため好ましくない。

【0025】反応装置は攪拌機とジャケットを備えた反応容器を用いればよく、強力な攪拌ができるほうが望ましいが、そうでなくても水分散液の製造は可能である。又、水分散にあたってエポキシ化合物等、他の安定剤を添加してもよい。

【0026】また、この方法で製造した水分散液では、

有機溶剤を減圧留去することも可能である。

【0027】このようにして水に分散させた本発明の分散液は、非極性であるポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン系樹脂に対する付着性に優れています。同時に、その他の極性を有する樹脂や基材とも優れた付着性を有するため、塗装や接着の際のプライマーや塗料、接着剤として用いることができる。本発明の水分散液はそのままでも顔料を混ぜて使用してもよく、他の水性の樹脂成分を併用してもよい。上塗り塗膜の耐候性を向上させるため、水分散後、増粘剤を添加する直前にハイドロタルサイト類化合物を追添加することもできる。又、水の乾燥を促進し乾燥性を上げるために、少量の水溶性有機溶剤を添加してもよい。塗工方法としては、ロールコート、スプレー塗装、刷毛塗り等が可能である。

【0028】以上の通り、たとえ特開平3-182534号公報に不飽和ポリカルボン酸及び/又は酸無水物で変性された塩素化ポリオレフィンと塩基性物質、水及び必要に応じて界面活性剤を加えることによって水性変性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物が製造できることが開示されており、特開平5-311100号公報に塩素化ポリプロピレンをプライマーとして用いた塗装系においてハイドロタルサイト類化合物を配合することによって上塗り塗膜の耐候性が向上することが開示されているとしても、本発明のようなポリオレフィン系樹脂に対し付着性や耐湿性が良好で長期保存しても安定な水分散液を得ることはできない。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0030】(製造例-1) 重量平均分子量が40,000である結晶性ポリプロピレン5kgを、攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、180°Cで一定に保たれた湯浴中で完全に溶融した。フラスコ内を窒素で置換し、攪拌を行いながら無水マレイン酸200gを約5分かけて投入し、次にジ-*t*-ブチルバーオキサイド20gを50mlのヘブタンに溶解し滴下ロートより約30分間かけて投入した。このとき、系内は180°Cに保たれ、更に15分間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら約30分間かけて未反応の無水マレイン酸を取り除いた。次にこの生成物をグラスライニングされた反応釜に投入し、80リットルのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下に100°Cで十分溶解した後、紫外線を照射しつつ塩素ガスを反応釜底部より吹き込み塩素化反応を行った。塩素含有率が異なる2種類の反応液を抜き取り、それぞれ反応液中に溶存する塩化水素を除去し、安定剤としてエポキシ化合物(フェニルグリシルエーテル)を反応液の固形分に対し6重量%添加した後、クロロホルムを除去するための減圧装置とペントロを備えた押出機を用い、塩素含有率が16重量%と23重量%のカルボキシル基含有塩素化プロピレン-*α*-オレフィン共重合体の固形物を得た。

%のハイドロタルサイト類化合物が配合されたカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンの固形物を得た。

【0031】(製造例-2) 重量平均分子量が60,000でプロピレン成分が68モル%のプロピレン-ブテン-エチレン共重合体(プロピレン-*α*-オレフィン共重合体)5kgを、攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、180°Cで一定に保たれた湯浴中で完全に溶融した。フラスコ内を窒素で置換し、攪拌を行いながら無水マレイン酸300gを約5分かけて投入し、次にジクミルバーオキサイド30gを50mlのヘブタンに溶解し滴下ロートより約30分間かけて投入した。このとき、系内は180°Cに保たれ、更に15分間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら約30分間かけて未反応の無水マレイン酸を取り除いた。次にこの生成物をグラスライニングされた反応釜に投入し、80リットルのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下に100°Cで十分溶解した後、紫外線を照射しつつ塩素ガスを反応釜底部より吹き込み塩素化反応を行った。塩素含有率が異なる2種類の反応液を抜き取り、それぞれ反応液中に溶存する塩化水素を除去し、安定剤としてエポキシ化合物(フェニルグリシルエーテル)を反応液の固形分に対し6重量%添加した後、クロロホルムを除去するための減圧装置とペントロを備えた押出機を用い、塩素含有率が16重量%と23重量%のカルボキシル基含有塩素化プロピレン-*α*-オレフィン共重合体の固形物を得た。

【0032】[実施例-1] 製造例-1で得たハイドロタルサイト類化合物が配合されたカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン(無水マレイン酸の含有率2.9重量%、塩素含有率22重量%) 239重量部、ハイドロタルサイト粉末(Mg_{4.6}·Al₂·(OH)₁₃·CO₃·3.5H₂O) 5重量部、非イオン性界面活性剤(ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、HLB=15) 56重量部、キシレン94重量部を冷却管と攪拌機を備えた反応フラスコに投入し、内容物を90°Cに加温し攪拌溶解した。次にアミン化合物(モルホリン) 6.0重量部を約1分間かけて逐添した後、70~90°Cの温水600重量部を約10分間かけて逐添し、内容物が均一に分散したところで冷却した。内容物の温度は約30分間でおよそ35°Cまで低下し、乳白色の水分散液が得られた。水分散液に増粘剤、プライマルRM-8W(ローム アンド ハース社製)の20%水溶液15重量部を添加し粘度を200mPa·sに調整した。

【0033】[実施例-2] 製造例-1で得たハイドロタルサイト類化合物が配合されたカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン(無水マレイン酸の含有率2.6重量%、塩素含有率28重量%) 239重量部、ハイドロタルサイト粉末(Mg_{4.6}·Al₂·(OH)₁₃·CO₃·3.5H₂O) 5重量部、非イオン性界面活性剤(ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、HLB=13) 56重

量部、キシレン94重量部を冷却管と攪拌機を備えた反応フラスコに投入し、内容物を90℃に加温し攪拌溶解した。次にアミン化合物（エタノールアミン）6.0重量部を約1分間かけて逐添した後、70～90℃の温水600重量部を約10分間かけて逐添し、内容物が均一に分散したところで冷却した。内容物の温度は約30分間でおよそ35℃まで低下し、乳白色の水分散液が得られた。水分散液に増粘剤、プライマルRM-8W（ローム アンド ハース社製）の20%水溶液15重量部を添加し粘度を200mPa·sに調整した。

【0034】【実施例-3】製造例-2で得たカルボキシル基含有塩素化プロピレン- α -オレフィン共重合体（無水マレイン酸の含有率4.5重量%、塩素含有率16重量%）239重量部、ハイドロタルサイト粉末（Mg_{4.5}·Al₂·(OH)₁₃·CO₃·3.5H₂O）5重量部、非イオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、HLB=15）56重量部、キシレン94重量部を冷却管と攪拌機を備えた反応フラスコに投入し、内容物を90℃に加温し攪拌溶解した。次にアミン化合物（モルホリン）12重量部を約1分間かけて逐添した後、70～90℃の温水594重量部を約10分間かけて逐添し、内容物が均一に分散したところで冷却した。内容物の温度は約30分間でおよそ35℃まで低下し、乳白色の水分散液が得られた。水分散液に増粘剤、プライマルRM-8W（ローム アンド ハース社製）の20%水溶液15重量部を添加し粘度を200mPa·sに調整した。

【0035】【実施例-4】製造例-2で得たカルボキシル基含有塩素化プロピレン- α -オレフィン共重合体（無水マレイン酸の含有率4.1重量%、塩素含有率23重量%）239重量部、ハイドロタルサイト粉末（Mg_{4.5}·Al₂·(OH)₁₃·CO₃·3.5H₂O）5重量部、非イオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、HLB=13）56重量部、キシレン94重量部を冷却管と攪拌機を備えた反応フラスコに投入し、内容物を90℃に加温し攪拌溶解した。次にアミン化合物（エタノールアミン）10重量部を約1分間かけて逐添した後、70～90℃の温水596重量部を約10分間かけて逐添し、内容物が均一に分散したところで冷却した。内容物の温度は約30分間でおよそ35℃まで低下し、乳白色の水分散液が得られた。水分散液に増粘剤、プライマルRM-8W（ローム アンド ハース社製）の20%水溶液15重量部を添加し粘度を200mPa·sに調整した。

【0036】【比較例-1】重量平均分子量が40,000である結晶性ポリプロピレン5kgを、グラスライニングされた反応釜に投入し、80リットルのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下に100℃で十分溶解した後、紫外線を照射しつつ塩素ガスを反応釜底部より吹き込み塩素化反応を行った。反応液を抜き取り、反応液中に溶存する塩化水素を除去し、ハイドロタルサイト粉末（Mg_{4.5}·Al₂·(OH)₁₃·CO₃·3.5H₂O）を反応

液の固体分に対し5重量%添加した後、クロロホルムを除去するための減圧装置とペントロを備えた押出機を用い、塩素含有率が28重量%のハイドロタルサイト類化合物が配合された塩素化ポリプロピレンの固体物を得た。次に、このハイドロタルサイト類化合物が配合された塩素化ポリプロピレン（塩素含有率28重量%）239重量部、実施例1と同じ界面活性剤56重量部、キシレン94重量部を90℃で溶解した。続いてアミン化合物（モルホリン）6.0重量部を約1分間かけて逐添した後、70～90℃の温水600重量部を約10分間かけて逐添し、実施例1と同様な操作で水分散を行った。得られた水分散液は分散粒子の粒径が大きく、静置すると樹脂成分が沈降分離した。

【0037】【比較例-2】製造例-2で得たカルボキシル基含有塩素化プロピレン- α -オレフィン共重合体（無水マレイン酸の含有率4.5重量%、塩素含有率16重量%）239重量部、非イオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、HLB=13）56重量部、キシレン94重量部を90℃で溶解し、アミン化合物（モルホリン）12重量部を逐添した後、温水582重量部を添加し、実施例-1と同様な操作で乳白色の水分散液を得た。水分散液に増粘剤、プライマルRM-8W（ロームアンド ハース社製）の20%水溶液15重量部を添加し粘度を200mPa·sに調整した。

【0038】【比較例-3】製造例-2で得たカルボキシル基含有塩素化プロピレン- α -オレフィン共重合体（無水マレイン酸の含有率4.1重量%、塩素含有率23重量%）239重量部、非イオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、HLB=15）56重量部、キシレン94重量部を90℃で溶解し、アミン化合物（エタノールアミン）10重量部を逐添した後、温水584重量部を添加し、実施例-1と同様な操作で乳白色の水分散液を得た。水分散液に増粘剤、プライマルRM-8W（ローム アンド ハース社製）の20%水溶液15重量部を添加し粘度を200mPa·sに調整した。

【0039】【比較例-4】製造例-2で得たカルボキシル基含有塩素化プロピレン- α -オレフィン共重合体（無水マレイン酸の含有率4.1重量%、塩素含有率23重量%）239重量部、ハイドロタルサイト粉末（Mg_{4.5}·Al₂·(OH)₁₃·CO₃·3.5H₂O）5重量部、非イオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、HLB=7）56重量部、キシレン94重量部を冷却管と攪拌機を備えた反応フラスコに投入し、内容物を90℃に加温し攪拌溶解した。次にアミン化合物（エタノールアミン）10重量部を約1分間かけて逐添した後、70～90℃の温水596重量部を約10分間かけて逐添し、内容物が均一に分散したところで冷却した。内容物の温度は約30分間でおよそ35℃まで低下し、乳白色の水分散液が得られた。この水分散液は室温保存中に増粘、ゲル化した。

【0040】 [比較例-5] 実施例-1と同様の操作で分散液を調製したが、増粘剤は添加しなかった。

【0041】 [比較例-6] 実施例-2と同様の操作で分散液を調製したが、増粘剤は添加しなかった。

実施例の配合割合(重量部)

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4
製造例-1の塩素化物 製造例-1の塩素化物 製造例-2の塩素化物 製造例-2の塩素化物	239(20) 注1)	239(20) 注1)	239(10) 注1)	239(10) 注1)
界面活性剤HLB-15 HLB-13	56	56	56	56
ハイドロケルサイト塩化物	5(10) 注2)	5(10) 注2)	5	5
キシレン	56	56	56	56
7-11化合物 パラ-アセチ ルキシレン	6.1	6.1	12	10
水	600	600	594	596
増粘剤	有り	有り	有り	有り

注1) ()内の値は塩素含有率を示す(重量%)。

注2) ()内の値は塩素化物中に添加されているハイドロケルサイト塩化物の
添加量(重量部)を示す。

【0042】 表1に実施例及び表2に比較例の配合割合の概略を示した。

【0043】

【表1】

【0044】

【表2】

比較例の配合割合(重量部)

	比較例-1	比較例-2	比較例-3	比較例-4	比較例-5	比較例-6
比較例-1の塩素化物 比較例-1の塩素化物 比較例-1の塩素化物 比較例-2の塩素化物 比較例-2の塩素化物	239(20) 注1)	239(20) 注1)	239(10) 注1)	239(10) 注1)	239(20) 注1)	239(20) 注1)
界面活性剤HLB-15 HLB-13 HLB-1	56	56	56	56	56	56
ハイドロケルサイト塩化物	0.0(20)	無し	無し	5	5	5
キシレン	56	56	56	56	56	56
7-11化合物 パラ-アセチ ルキシレン	6.1	6.1	10	10	6.1	6.0
水	600	600	594	596	600	600
増粘剤	無し	有り	有り	無し	無し	無し

注1) ()内の値は塩素含有率を示す(重量%)。

注2) ()内の値は塩素化物中に添加されているハイドロケルサイト塩化物の添加量(重量部)を示す。

【0045】 [試験例-1] 実施例-1～4及び比較例-1～6で得た分散液の平均粒径を、製造直後のものと50℃で1ヶ月保存したものについて測定した。結果を表3に示した。

【0046】 [試験例-2] 実施例-1～4及び比較例-1～6で得た分散液の製造直後のものと50℃で1ヶ月保存したものについて、ポリプロピレン基材を塗装す

るためのプライマー性能試験を行った。不揮発分濃度30%の分散液66.7重量部、濡れ性改善剤サーフロンS-141(フッ素系非イオン性界面活性剤、パーフルオロアルキルアミノキシド、旭ガラス(株)製)の1%水溶液1重量部、イオン交換水32.3重量部を混合し、不揮発分20%の水性プライマーを調製した。イソプロピルアルコールで表面を脱脂したポリプロピレン板にこの水性

プライマーをスプレー塗装し、室内で15分間自然乾燥した後80°Cで20分間強制乾燥した。次に2液ウレタン系塗料をスプレー塗装し、室内で15分間自然乾燥した後100°Cで40分間焼き付けを行い、24時間、室温で静置した

後、塗膜の試験を行った。結果を表3に示した。

【0047】

【表3】

水分散液の平均粒径及びプライマー性能試験結果

		実験例				比較例					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
製造直後	平均粒径 (μm)	1.5	1.5	1.5	1.5	—	1.5	1.5	—	1.5	1.5
	付着性	良好	良好	良好	良好	—	良好	良好	—	良好	良好
	耐ガソリン性	良好	良好	良好	良好	—	良好	良好	—	良好	良好
	耐温水性	良好	良好	良好	良好	—	不良	不良	—	良好	良好
	耐候性	良好	良好	良好	良好	—	不良	不良	—	良好	良好
	比熱物	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し	—	有り	有り
50°C 1ヶ月 保存後	平均粒径 (μm)	1.5	1.5	1.5	1.5	—	2.1	2.9	—	1.5	1.5
	付着性	良好	良好	良好	良好	—	不良	不良	—	良好	良好
	耐ガソリン性	良好	良好	良好	良好	—	不良	不良	—	良好	良好
	耐温水性	良好	良好	良好	良好	—	不良	不良	—	良好	良好
	耐候性	良好	良好	良好	良好	—	不良	不良	—	良好	良好
	比熱物	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し	—	有り	有り

注1) 比較例-1の水分散液は、水分散液供試料が沈降分離したため測定できなかった。

注2) 比較例-4の水分散液は、保存中に増粘、ゲル化したため測定できなかった。

【0048】〔水分散液の平均粒径測定法〕堀場製作所(株) 製のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(LA-910W)を用い測定した。

【0049】〔塗膜試験方法〕

・付着性

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れ、1mm間隔で100個の基盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180°方向に引き剥がし、残存する基盤目の数を調べた。

【0050】・耐ガソリン性

塗膜表面にカッターで素地に達するスクラッチ(×印)を入れ、25°Cに於いてガソリンに浸漬し塗膜の状態を調べた。

(判定基準) 良好：ガソリンに浸漬2時間後塗膜に異常がないもの。

不良：ガソリンに浸漬2時間以前に塗膜が剥離したもの。

【0051】・耐温水性

塗装板を40°Cの温水に240時間浸漬した後、塗膜表面のプリスターの有無を確認した。又、塗膜表面にカッターで素地に達するクロスカット(×印)を入れ、その上にセロファン粘着テープを密着させ180°方向に引き剥がし塗膜の付着性を調べた。

(判定基準) 良好：塗膜表面にプリスターが無く、塗膜

の付着性が良好なもの。

不良：塗膜表面にプリスターがあるか、塗膜の付着性が不良なもの。

【0052】・耐湿性

塗装板を50°Cで相対湿度98%以上の雰囲気に24時間静置した後、耐温水性と同様な方法で塗膜の状態を調べた。(判定基準) 耐温水性に同じ。

【0053】

【発明の効果】表3の結果より、ハイドロタルサイト類化合物が添加されている実施例-1~4までの水分散液は、ハイドロタルサイト類化合物が添加されていない比較例-2及び3の水分散液と比べ平均粒径も小さく、プライマー性能も良好である。又、これらの水分散液を50°Cで1ヶ月保存した場合、前者の平均粒径とプライマー性能が殆ど変化しないのに対し、後者は平均粒径の変化と著しいプライマー性能の劣化がみられる。これらの劣化は、塩素化物が溶解や溶融あるいは50°Cでの保存時に加わる熱により脱塩酸するために生ずるものと思われるが、ハイドロタルサイト類化合物を添加することにより脱塩酸が抑制され、保存安定性に優れた水分散液が得られることが分かる。

【0054】また、比較例1では水分散液が沈降分離しているが、カルボキシル基を含有していない塩素化ポリオレフィンを発底原料としているため、本発明のように

カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンを用いれば均一な水分散液を得ることができる。比較例-4ではHLBが8.5未満の非イオン性界面活性剤を用いているので水分散液の安定性が悪い。比較例-5, 6の水分散液では安定剤(ハイドロタルサイト類化合物)が沈降分離しているが、増粘剤が添加されていないためである。しか

し、本発明のようにノニオン性増粘剤を用いれば保存安定性に優れた水分散液を製造できることが分かる。本発明の水分散液はポリオレフィン系樹脂に対し付着性や耐湿性が良好で、長期保存しても安定な水分散液を得ることができた。